

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
I N F O R M A T I O N   S H E E T

Applicant:       TERAHARA, Atsushi  
                  IWASAKI, Katsuhiko  
                  IKEDA, Takashi

Application No.:

Filed:            December 22, 2000

For:             POLYMER ELECTROLYTE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119 and/or 120:

COUNTRY	DATE	NUMBER
Japan	12/27/99	11-370689
Japan	03/07/00	2000-061768

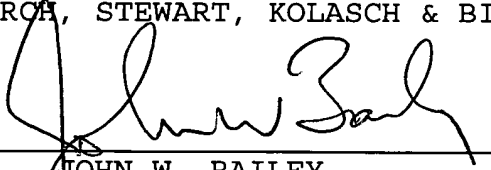
Send Correspondence to:   BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP  
                              P. O. Box 747  
                              Falls Church, Virginia 22040-0747  
                              (703) 205-8000

The above information is submitted to advise the USPTO of all relevant facts in connection with the present application. A timely executed Declaration in accordance with 37 CFR 1.64 will follow.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By

  
JOHN W. BAILEY

Reg. No. 32,881

P. O. Box 747

Falls Church, VA 22040-0747

/cqc

(703) 205-8000

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE



Applicant(s): TERAHARA, Atsushi et al.

Application No.:

Group:

Filed: December 22, 2000

Examiner:

For: POLYMER ELECTROLYTE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

December 22, 2000  
2185-0497P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the applicant hereby claims the right of priority based on the following application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	11-370689	12/27/99
JAPAN	2000-061768	03/07/00

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

JOHN W. BAILEY

Reg. No. 32,881

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment  
(703) 205-8000  
/cqc

BSKB 703-205-8000 4  
TERAHARA et al  
2185-0497P  
1082

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1 9 9 9 年 1 2 月 2 7 日

出 願 番 号  
Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 3 7 0 6 8 9 号

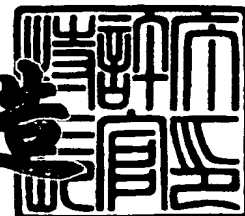
出 願 人  
Applicant (s):

住友化学工業株式会社

2 0 0 0 年 1 1 月 6 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 9 1 0 4 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 P151018

【提出日】 平成11年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10  
H01B 1/12

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 寺原 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代表者】 香西 昭夫

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100094477

【弁理士】

【氏名又は名称】 神野 直美

【電話番号】 06-6220-3404

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3404

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用高分子電解質およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックが主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含むことを特徴とする燃料電池用高分子電解質。

【請求項 2】

ブロック共重合体を構成する全てのブロックが主鎖に芳香環を有するブロックであることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用高分子電解質。

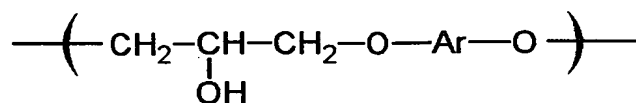
【請求項 3】

スルホン酸基が導入されたブロックが、エポキシ樹脂からなるブロックにスルホン酸基が導入されたブロックであることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池用高分子電解質。

【請求項 4】

エポキシ樹脂からなるブロックが、一般式〔1〕で表わされる繰り返し単位を有するブロックであることを特徴とする請求項 3 記載の燃料電池用高分子電解質。

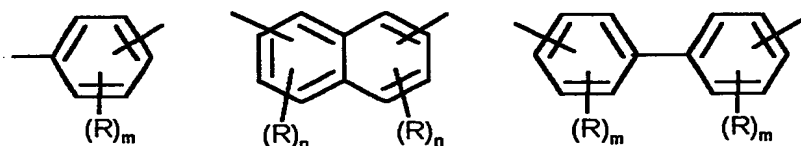
【化 1】



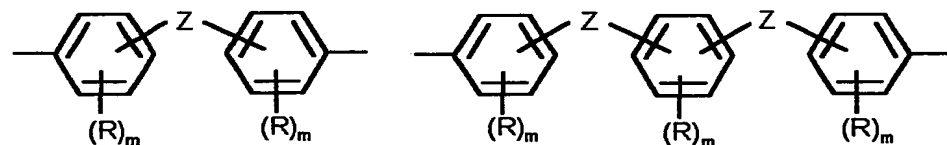
〔1〕

(式〔1〕中、Ar は下記構造から選ばれる基を表わす。

【化 2】



【化 3】



(上記式中、Rは、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、またはフェニル基を表わし、mは0～3の整数であり、nは0～2の整数である。Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。Zは、—O—、—S—、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、または炭素数1～20のアルキレンジオキシ基を表わす。Zが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。))

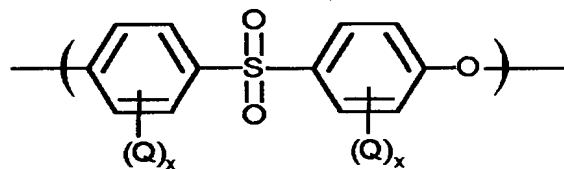
【請求項 5】

スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックが芳香族ポリエーテルからなるブロックであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の燃料電池用高分子電解質。

【請求項 6】

芳香族ポリエーテルからなるブロックが、一般式〔2〕で表わされる繰り返し単位を有するポリエーテルスルホンであることを特徴とする請求項5記載の燃料電池用高分子電解質。

【化 4】



[ 2 ]

(式 [ 2 ] 中、Qは、炭素数 1 から 6 のアルキル基を表わし、x は 0 ～ 4 の整数である。Q が複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。)

【請求項 7】

末端に水酸基を有する、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックの前駆体と、末端にグリシジル基を有する、スルホン酸基が導入されるブロックの前駆体とを反応させて得られるブロック共重合体を、スルホン化する工程を含むことを特徴とする燃料電池用高分子電解質の製造方法。

【請求項 8】

末端に水酸基を有し請求項 6 記載の一般式 [ 2 ] で表わされる繰り返し単位を有するポリエーテルスルホン 1 0 0 重量部と、末端にグリシジル基を有し請求項 3 記載の一般式 [ 1 ] で表わされる繰り返し単位を有するエポキシ樹脂 2 ～ 1 0 0 重量部とを反応させて得られるブロック共重合体を、濃度が 9 0 重量%以上の硫酸でスルホン化する工程を含むことを特徴とする燃料電池用高分子電解質の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の燃料電池用高分子電解質を使用してなることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池用高分子電解質およびその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】



## 【従来の技術】

固体高分子型燃料電池に用いられるプロトン伝導性の高分子電解質として、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとするパーフルオロスルホン酸系の材料が、燃料電池としての特性に優れることから従来主に使用されてきている。

しかしながらこの材料は非常に高価であるために、今後燃料電池を用いた発電システムを広範に普及する際には大きな問題になると考えられている。

こうした状況において、パーフルオロスルホン酸系の材料に替わり得る安価な高分子電解質の開発が近年活発化してきている。なかでも耐熱性に優れフィルム強度の高い芳香族ポリエーテルにスルホン酸基を導入した材料が有望視されており、例えば、特表平 11-502249 号公報にはスルホン化ポリエーテルケトン系の、特開平 10-45913 号公報および特開平 10-21943 号公報にはスルホン化ポリエーテルスルホン系の高分子電解質が記載されている。

これらの材料系では一般に、導入されるスルホン酸基の量が多いほどプロトン伝導度が高くなるが、同時にポリマーの吸水率が高くなる傾向がある。そして、吸水性の高いポリマーから作成されたフィルムは、燃料電池に用いた場合、該電池使用中に生成する水によって大きな寸法変化を生じ強度が低下する。

一方、特表平 10-503788 号公報にはスチレンー（エチレンーブチレン）ースチレントリブロック共重合体にスルホン酸基を導入した高分子電解質が記載されている。このブロック共重合体は主鎖が柔軟なために耐熱性が低いことが懸念される。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、耐水性に優れ、耐熱性が高く、安価な燃料電池のプロトン伝導膜に適した新規な高分子電解質とその製造方法を提供することにある。

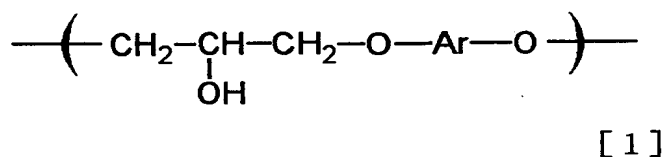
## 【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を行った結果、特定のブロックの組み合わせを有するブロック共重合体を含む高分子電解質が燃料電池用のプロトン伝導膜として優れた特性を有することを見出し、本発明を完成するに至った

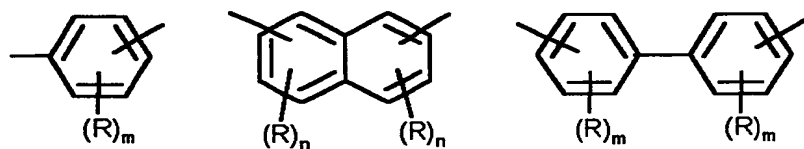
すなわち本発明は、（１）スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックが主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含む燃料電池用高分子電解質に関する。また本発明は、（２）末端に水酸基を有する、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックの前駆体と、末端にグリシジル基を有する、スルホン酸基が導入されるブロックの前駆体とを反応させて得られるブロック共重合体を、スルホン化する工程を含む燃料電池用高分子電解質の製造方法に関する。さらに本発明は、（３）末端に水酸基を有し下記一般式〔２〕で表わされる繰り返し単位を有するポリエーテルスルホン 100 重量部と、末端にグリシジル基を有し下記一般式〔１〕で表わされる繰り返し単位を有するエポキシ樹脂 2～100 重量部とを反応させて得られるブロック共重合体を、濃度が 90 重量％以上の硫酸でスルホン化する工程を含む燃料電池用高分子電解質の製造方法に関する。

【化 5】

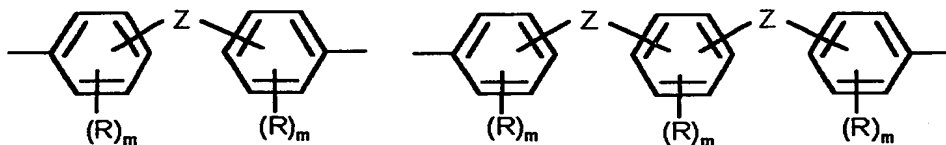


（式〔１〕中、Ar は下記構造から選ばれる基を表わす。

【化 6】

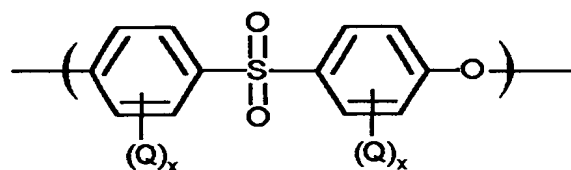


【化 7】



(上記式中、Rは、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、またはフェニル基を表わし、mは0～3の整数であり、nは0～2の整数である。Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。Zは、—O—、—S—、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、または炭素数1～20のアルキレンジオキシ基を表わす。Zが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。))

【化 8】



〔 2 〕

(式〔2〕中、Qは、それぞれ独立に、炭素数1から6のアルキル基を表わし、xは0～4の整数である。)

さらに本発明は、(4) 上記(1)記載の燃料電池用高分子電解質を使用してなる燃料電池に関する。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の燃料電池用高分子電解質は、スルホン酸基が導入されたブロックおよ

びスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックが主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含むことを特徴とする。

本発明においてブロックとは 1 種の繰り返し単位が 2 個以上連結した高分子のことを言い、異なるブロックが 2 個以上結合した高分子をブロック共重合体と言う。

また、本発明においてスルホン酸基が導入されたブロックとは、繰り返し単位のいずれかの部分に、ブロックを構成する繰り返し単位 1 個あたり平均 0.5 個以上のスルホン酸基 ( $-SO_3H$  で表わされる基) が結合しているブロックのことをいう。

一方、本発明においてスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックとは、繰り返し単位 1 個あたりのスルホン酸基導入量が平均 0.1 個以下であるブロックのことをいう。

主鎖に芳香環を有するブロックは、上記スルホン酸基が導入されたブロックであっても、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックであってもよく、またこれらの複数であってもよいが、耐熱性に優れるので、ブロック共重合体を構成する全てのブロックが主鎖に芳香環を有するブロックであることが好ましい。

#### 【0006】

本発明で使用する共重合体の製造方法は特に限定されないが、(a) スルホン酸基が導入されたブロックの前駆体とスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックの前駆体とを共重合させる方法、(b) スルホン酸基が導入されるブロックとスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックからなる共重合体を製造し、該共重合体の、スルホン酸基が導入されるブロックにスルホン酸を選択的に導入する方法等があげられる。スルホン酸基が導入されたブロックは、スルホン酸基が共重合反応を阻害する場合があるので、上記 (b) の方法が好ましい。

なお、ここで、ブロックの前駆体とは、共重合反応によりブロックとなる、末端に反応活性基をもつ単独高分子のことをいう。ここに反応活性基としては、水酸基、グリシジル基などがあげられる。

また、「スルホン酸基が導入されるブロック」とは、スルホン酸基が導入されたブロックのスルホン酸基を全て水素原子で置き換えてなるブロックのことをいう。

【0007】

上記（b）の方法で、共重合体にスルホン酸基を選択的に導入する方法としては、（c）スルホン酸基が導入されるブロックに存在し、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックには存在しない官能基を利用することができる。また他の方法としては、（d）スルホン酸基が導入されるブロックと、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックとのスルホン化反応に対する反応性の相違を利用することが考えられる。

方法（d）の例としては、主鎖に芳香環を含むブロックと芳香環を含まないブロックからなるブロック共重合体を合成し、適当なスルホン化剤によりスルホン化することにより、芳香環を含むブロックにのみ選択的にスルホン酸基を導入することができる。

【0008】

また、ブロック共重合体を構成する各ブロックが、いずれも主鎖に芳香環を有するブロックである場合でも、それぞれのブロックの構造と反応条件を選ぶことにより適当なスルホン化剤により特定のブロックにのみ選択的にスルホン酸基を導入することができる。

【0009】

例えば、硫酸中でスルホン化されうる芳香環を有するブロックとしては、ポリスチレン、ポリ（ $\alpha$ -メチルスチレン）、ポリ（フェニルアリルエーテル）、ポリ（フェニルグリシジルエーテル）、ポリ（1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-フェニル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2，6-ジフェニル-1，4-フェニレンエーテル）、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリ（フェニルメチルシロキサン）、ポリ（ジフェニルシロキサン）、ポリ（フェニルメチルフォスファゼン）、ポリ（ジフェニルフォスファ

ゼン)、または主鎖に芳香環を有するエポキシ樹脂等からなるブロックが挙げられる。

ここでエポキシ樹脂からなるブロックとは、分子内に1または2個以上のエポキシ基をもつ樹脂(エポキシ樹脂)を前駆体とするブロックのことをいう。ただし、エポキシ樹脂を前駆体とするものでなくても、結果としてその形態になっているブロックを含む。

【0010】

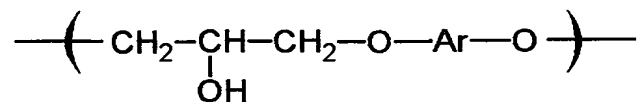
本発明に使用するブロック共重合体においては、スルホン酸基が導入されるブロックの共重合体全体に対する比率を変えることによって、最終的なスルホン酸当量(重合体1g当たりのスルホン酸基のモル数)を制御することが可能である。

また、燃料電池用途として要求されるフィルム強度や柔軟性などの諸物性を最適化することも、各ブロックの分子構造や鎖長などの分子設計により達成することができる。

【0011】

スルホン酸基が導入されるブロックとしては、上述の硫酸中でスルホン化される芳香環を有するブロック、エポキシ樹脂からなるブロックなどがあげられる。これらのなかで、エポキシ樹脂からなるブロックが好ましく、主鎖に芳香環を有するエポキシ樹脂からなるブロックがより好ましく、下記一般式〔1〕で表わされる繰返し単位を有するブロックであることがさらに好ましい。

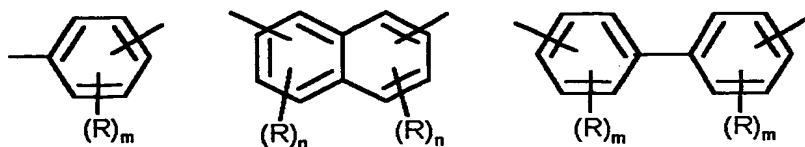
【化9】



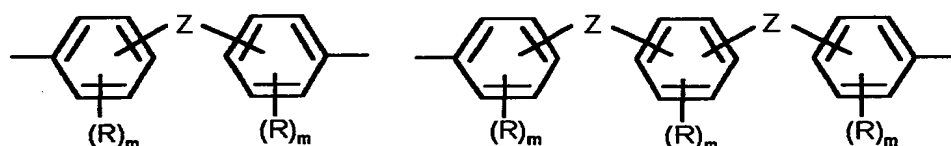
〔1〕

ここで式〔1〕中、Arは下記構造から選ばれる基を表わす。

【化 1 0】



【化 1 1】



上記式中、Rは、炭素数1から6のアルキル基、炭素数1から6のアルコキシ基、またはフェニル基を表わし、mは0～3の整数であり、nは0～2の整数である。Rが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。Zは、—O—、—S—、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数1～10のハロゲン化アルキレン基、または炭素数1～20のアルキレンジオキシ基を表わす。Zが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。

一般式〔1〕において、Arに含まれる芳香環はいずれも濃度90重量%以上の硫酸でスルホン化することが可能である。

一般式〔1〕で表わされる繰り返し単位を有するエポキシ樹脂は、一般に公知のエポキシ樹脂の合成方法により合成することができる。これには例えば、HO—Ar—OHで表わされるジオール化合物をアルカリ存在下にエピクロロヒドリンと反応させる方法や、ジオール化合物とジグリシジルエーテル化合物を反応させる方法が挙げられる。

【0 0 1 2】

HO—Ar—OHで表わされるジオール化合物として、具体的には、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒ

ドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(2-ヒドロキシフェニル)スルフィド、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(3-ヒドロキシフェノキシ)エタン、1, 2-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)プロパン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ブタン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ヘキサン、ジエチレングリコールビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル等が挙げられる。

## 【0013】

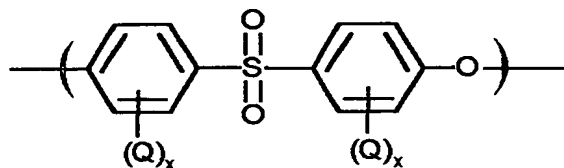
一般式〔1〕で表わされる繰り返し単位を有するエポキシ樹脂からなるブロックを構成する繰り返し単位の数は、好ましくは2個～200個であり、より好ましくは4個～50個である。

## 【0014】

スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックとしては、芳香族ポリエーテルが耐熱性が高く好ましい。例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン等の芳香族ポリエーテルからなるブロックが好適に使用でき、一般式〔2〕で表わされる繰り返し単位を有するポリエーテルスルホンからなるブロックがさらに好ましい。



【化 12】



〔 2 〕

(式〔2〕中、Qは炭素数1から6のアルキル基を表わし、xは0～4の整数である。Qが複数ある場合は、これらは同一でも異なってもよい。)

ポリエーテルスルホンは、例えば、4，4′-ジヒドロキシジフェニルスルホンと4，4′-ジクロロジフェニルスルホンとを重縮合して合成することが出来る。

ポリマーの末端に残存する水酸基またはハロゲンが前述の反応活性基として第二成分との共重合反応に利用される。末端に水酸基を有するポリエーテルスルホンが住友化学からスミカエクセルPES5003Pとして市販されており、好適に用いられる。

ポリエーテルスルホンからなるブロックの前駆体の重量平均分子量は2000～100000が好ましく、より好ましくは8000～50000のものが用いられる。分子量が2000より小さいと共重合体のフィルム強度や耐熱性が低下する場合があります、分子量が10000より大きいと末端基濃度が低くなるために共重合反応の反応性が低下する場合がある。

【0015】

次に、本発明の燃料電池用高分子電解質の製造方法について説明する。

本発明(2)の燃料電池用高分子電解質の製造方法は、末端に水酸基を有する、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックの前駆体と、末端にグリシジル基を有する、スルホン酸基が導入されるブロックの前駆体とを反応させて得られるブロック共重合体を、スルホン化する工程を含むことを特徴とする。

また、本発明(3)の燃料電池用高分子電解質の製造方法は、末端に水酸基を有し一般式〔2〕で表わされる繰返し単位を有するポリエーテルスルホン100重量部と、末端にグリシジル基を有し一般式〔1〕で表わされる繰返し単位を

有するエポキシ樹脂 2～100 重量部とを反応させて得られるブロック共重合体を、濃度 90 重量%以上、好ましくは濃度 94～99 重量%の硫酸でスルホン化する工程を含むことを特徴とする

## 【0016】

共重合反応は、溶媒を用いない熔融状態でも行うことは可能であるが、適当な溶媒中で行うことが好ましい。溶媒としては、芳香族炭化水素、エーテル、ケトン、アミド、スルホン、スルホキシドなどを用いることが出来るが、芳香族ポリエーテルスルホンおよびエポキシ樹脂の溶解性が共に高いことからアミド系溶媒が好ましい。ここで、アミド系溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

共重合反応は、無触媒下でも進行するが、アルカリやアミン等の触媒を用いることが好ましい。反応温度は 20℃～250℃が好ましく、より好ましくは 50℃～200℃である。

## 【0017】

末端に水酸基を有し一般式〔2〕で表わされる繰返し単位を有するポリエーテルスルホン 100 重量部に対し、末端にグリシジル基を有し一般式〔1〕で表わされる繰返し単位を有するエポキシ樹脂の重量は、2～100 重量部であり、好ましくは、5～40 重量部である。比率が少ないとスルホン酸当量が小さくなりプロトン伝導性が低下し、比率が大きい場合には吸水率が増大する。

ブロック共重合体の硫酸によるスルホン化反応は、通常、ブロック共重合体を濃度 90 重量%以上、好ましくは 94～99 重量%の硫酸中に分散させることにより行われる。共重合体の硫酸への溶解とスルホン化は同時に進行し、室温では通常 2～20 時間で反応が完了して均一な溶液になる。スルホン化されたブロック共重合体は、硫酸溶液を大量の水に注いで回収することができる。

硫酸に対するブロック共重合体の濃度は、好ましくは 1～50 重量%、より好ましくは 5～30 重量%である。また、反応温度は 0℃～80℃が好ましく、より好ましくは 20℃～40℃である。

## 【0018】

また、本発明の電解質を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安

定剤、離型剤、等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できる。

【0019】

一般式〔1〕および〔2〕で表わされる繰り返し単位を有するブロックの前駆体は、いずれも既に合成技術が確立され、大量に使用されている安価な材料である。これを原料として合成され、さらにスルホン化された共重合体もまた、ナフイオン等のフッ素系の材料と比較すると非常に安価である。

【0020】

本発明の燃料電池用高分子電解質を燃料電池に使用する際には、通常フィルム（以下、燃料電池用高分子電解質フィルムということがある）の状態で使用される。本発明の高分子電解質をフィルムへ転化する方法に特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましい。

具体的には、高分子電解質を適当な溶媒に溶解し、その溶液をガラス板上に流延塗布し、溶媒を除去することにより製膜される。製膜に用いる溶媒は、高分子電解質を溶解可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、あるいはジクロロメタン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好適に用いられる。これらは単独で用いることもできるが、必要に応じて2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。中でも、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドがポリマーの溶解性が高く好ましい。

フィルムの厚みは、特に制限はないが10～200  $\mu\text{m}$ が好ましい。実用に耐えるフィルムの強度を得るには10  $\mu\text{m}$ より厚い方が好ましく、膜抵抗の低減つまり発電性能の向上のためには200  $\mu\text{m}$ より薄い方が好ましい。膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

【0021】

次に本発明の燃料電池について説明する。

本発明の燃料電池は、燃料電池用高分子電解質フィルムの両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより製造することができる。

該触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限は無く、公知のものを用いることができるが、白金の微粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子はしばしば活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いられ、好ましく用いられる。

集電体としての導電性物質に関しても公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが、原料ガスを触媒へ効率的に輸送するために好ましい。

多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209 に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。。

【0022】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0023】

参考例

ハイドロキノン 19.8 g、エピクロロヒドリン 18.5 g、および水酸化ナトリウム 8.8 g を 100 ml の水中で加熱攪拌することにより、両末端にグリシジル基を有するエポキシポリマー（以下 EP1 という）を合成した。

同様に、1, 2-ビス（3-ヒドロキシフェノキシ）エタン 49.3 g、エピクロロヒドリン 22.2 g、および水酸化ナトリウム 12.0 g を用いてエポキシポリマー（以下 EP2 という）を合成した。

## 【0024】

## 実施例 1

両末端に水酸基を有するポリエーテルスルホン、スミカエクスル PES5003P の 20.0 g をジメチルアセトアミド 100 ml に溶解し、これに EP1 を 3.87 g、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン 0.321 g、およびキノリン 0.2 ml を添加して 150℃ で 4 時間加熱攪拌した。反応液を希塩酸に注いでポリマーを析出させ、ろ過、水洗、乾燥して共重合体を回収した。

共重合体 20.0 g を濃硫酸 80 g と混合し溶解した後、大量の水に注いでポリマーを析出させ、ろ過、水洗、乾燥してスルホン化した共重合体を回収した。

スルホン化した共重合体を 20 重量% の濃度でジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上にキャストし、乾燥してフィルムを作製した。得られたフィルムのプロトン伝導度と吸水率の測定結果を表 1 に示す。

ここで、プロトン伝導度の測定は、温度 80℃、湿度 95% の条件で交流法で測定した。また吸水率は、乾燥したフィルムを 100℃ の脱イオン水に 2 時間浸漬した後のフィルム重量増加量を乾燥時の重量を基準として求めた。

## 【0025】

## 実施例 2

PES5003P を 40.0 g、EP2 を 7.05 g、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン 0.686 g、およびキノリン 0.5 ml を用いて実施例 1 と同様に共重合反応、スルホン化を行なった。ジメチルアセトアミド溶液からキャスト製膜したフィルムのプロトン伝導度と吸水率の測定結果を表 1 に示す。このフィルムの引っ張り強度は  $450 \text{ kg/cm}^2$  で、10% 加熱減量温度は 265℃ であった。

## 【0026】

## 実施例 3

PES5003P を 8.0 g、EP2 を 1.50 g、4,4'-ジヒドロキシビフェニル 0.14 g、およびキノリン 0.2 ml を用いて実施例 1 と同様に共重合反応、スルホン化を行ない、キャスト製膜した。得られたフィルムのプロトン伝導度と吸水率の測定結果を表 1 に示す。

【0027】

実施例 4

PES5003Pを8.0g、EP2を2.25g、4,4'-ジヒドロキシビフェニル0.223g、およびキノリン0.2mlを用いて実施例1と同様に共重合反応、スルホン化を行ない、キャスト製膜した。得られたフィルムのプロトン伝導度と吸水率の測定結果を表1に示す。

【0028】

比較例 1

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、および4,4'-ジクロロジフェニルスルホンを7:3:10のモル比で、炭酸カリウム共存下にジフェニルスルホンを溶媒として200~290℃の温度で重縮合した。得られたポリマーを濃硫酸によりスルホン化して、ビフェニルユニットにスルホン酸基が導入されたランダム共重合体を合成した。ジメチルアセトアミドよりキャスト製膜したフィルムのプロトン伝導度と吸水率の測定結果を表1に示す。

【0029】

【表1】

	伝導度	吸水率
実施例 1	$7.3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$	7 %
実施例 2	$1.1 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$	35 %
実施例 3	$1.3 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$	32 %
実施例 4	$2.8 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$	86 %
比較例 1	$1.3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$	24 %

【0030】

以上の結果より、本発明のブロック共重合体からなる高分子電解質は、ランダムにスルホン酸基が導入された高分子電解質と比較して、プロトン伝導度が同等以上であり、かつ吸水率は相対的に低く抑えられ、耐水性に優れていることが明らかである。

【0031】

**【発明の効果】**

本発明のブロック共重合体からなる高分子電解質は、安価に製造可能であり、これを用いた燃料電池の製造コストを低減することができる。また、プロトン伝導度が高く、耐熱性も高いことから燃料電池の効率を向上させる効果がある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性に優れ、耐熱性が高く、安価な燃料電池のプロトン伝導膜に適した新規な高分子電解質とその製造方法を提供する。

【解決手段】 (1) スルホン酸基が導入されたブロックおよびスルホン酸基が実質的に導入されていないブロックをそれぞれ一つ以上有し、かつ全てのブロックのうち少なくとも一つのブロックが主鎖に芳香環を有するブロックであるブロック共重合体を含む燃料電池用高分子電解質に関する。また本発明は、(2) 末端に水酸基を有する、スルホン酸基が実質的に導入されていないブロックの前駆体と、末端にグリシジル基を有する、スルホン酸基が導入されるブロックの前駆体とを反応させて得られるブロック共重合体を、スルホン化する工程を含む燃料電池用高分子電解質の製造方法。(3) 上記(1)の燃料電池用高分子電解質を使用してなる燃料電池。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社